

Kenji Yamamoto et al.  
10/762,462  
4710-0106P  
Filed Jan. 23, 2004  
Birch, Stewart, Kolasch: Birch, LLP  
(703) 205-8000

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 3 年 1 0 月 1 6 日

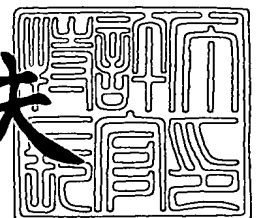
出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 3 5 7 0 4 1  
[ST. 10/C]: [ J P 2 0 0 3 - 3 5 7 0 4 1 ]

出 願 人  
Applicant(s): 信越化学工業株式会社

2 0 0 3 年 1 1 月 4 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 9 0 9 8 9

【書類名】 特許願  
【整理番号】 2003-0514  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C08L 83/00  
【発明者】  
    【住所又は居所】 群馬県碓氷郡松井田町大字人見 1 番地 1 0 信越化学工業株式会  
社 シリコン電子材料技術研究所内  
    【氏名】 山本 謙児  
【発明者】  
    【住所又は居所】 群馬県碓氷郡松井田町大字人見 1 番地 1 0 信越化学工業株式会  
社 シリコン電子材料技術研究所内  
    【氏名】 小川 匡彦  
【発明者】  
    【住所又は居所】 群馬県碓氷郡松井田町大字人見 1 番地 1 0 信越化学工業株式会  
社 シリコン電子材料技術研究所内  
    【氏名】 中島 勉  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000002060  
    【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社  
    【代表者】 金川 千尋  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 003528  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 要約書 1

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項 1】

下記成分からなるからなる水分散型撥水撥油剤組成物。

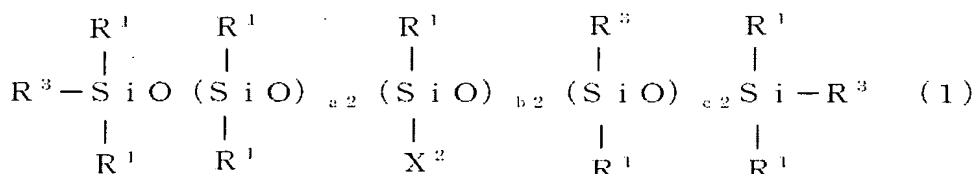
- (A) 官能性基含有オルガノポリシロキサン 100 質量部  
 (B) 架橋剤 0.1～30 質量部  
 (C) ポリビニルアルコール（以下 PVA と略す）系樹脂 50～1000 質量部  
 (D) 触媒 有効成分として 0～5 質量部  
 (E) 水 100～10000 質量部  
 (F) 加水分解性基含有シラン及び又はその部分加水分解縮合物 1～250 質量部

## 【請求項 2】

請求項 1 記載の (A) (B) (D) 成分がそれぞれ下記 (A2) (B2) (D2) 成分であることを特徴とする水分散型撥水撥油剤。

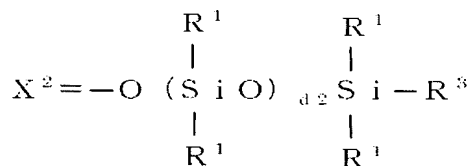
(A2) 下記平均組成式 (1) で示される構造を有し、1 分子中に少なくとも 2 個の水酸基を持つオルガノポリシロキサン

## 【化 1】



[式中、 $R^1$  は一価炭化水素基で、 $R^3$  は水酸基を示し、 $X^2$  は以下の式で示される基である。]

## 【化 2】



( $a2$ 、 $b2$ 、 $c2$ 、 $d2$  はオルガノポリシロキサンの 25℃での粘度が 0.05～500 Pa・s を満を満たす正数から選ばれ、 $b2$ 、 $c2$ 、 $d2$  は 0 であってもよい。)

(B2) 1 分子中にケイ素原子に結合した水素原子（以下 SiH と略す）または加水分解性基を少なくとも 3 個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンまたはオルガノポリシロキサンであって、含有される SiH または加水分解性基のモル数が、(A2) 成分に含まれる水酸基のモル数の 5～200 倍に相当する質量部

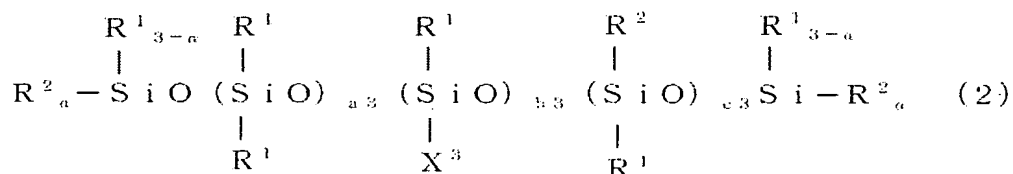
(D2) 必要により触媒量の縮合触媒

## 【請求項 3】

請求項 1 記載の (A) (B) (D) 成分がそれぞれ下記 (A3) (B3) (D3) 成分であることを特徴とする水分散型撥水撥油剤。

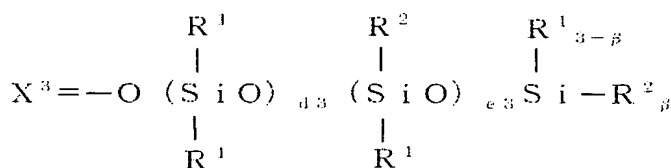
(A3) 下記平均組成式 (2) で示される構造を有し、1 分子中に少なくとも 2 個のアルケニル基を持つオルガノポリシロキサン

## 【化 3】



〔式中、 $R^1$  は前出の  $R^1$  と同じ一価炭化水素基、 $R^2$  はアルケニル基を示し、 $X^3$  は以下の式で示される基である。〕

## 【化 4】



( $a3$ 、 $b3$ 、 $c3$ 、 $d3$ 、 $e3$  はオルガノポリシロキサン の  $25^{\circ}\text{C}$  での粘度が  $0.05 \sim 500 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  を満を満たす正数から選ばれ、 $b3$ 、 $c3$ 、 $d3$ 、 $e3$  は  $0$  であってもよい。 $\alpha$  及び  $\beta$  は、 $0$ 、 $1$ 、 $2$  または  $3$  である。)

(B3) 1 分子中に  $SiH$  を少なくとも  $3$  個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンであって、含有される  $SiH$  のモル数が、(A3) 成分に含まれるアルケニル基のモル数の  $1 \sim 5$  倍に相当する質量部

(D3) 触媒量の白金族金属系触媒

## 【請求項 4】

(C) 成分である PVA 系樹脂が、 $4\%$  水溶液の  $20^{\circ}\text{C}$  での粘度が  $2 \sim 80 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  でケン化度  $80 \sim 99.5$  モル% を満たす範囲のものから選択される一種又は二種以上を使用することを特徴とする、請求項 1～3 記載の水分散型撥水撥油剤。

## 【請求項 5】

(C) 成分である PVA 系樹脂が、重合性ビニル系モノマーを  $5$  モル% 以下の範囲で共重合して疎水性を付与されたものであるか、または、炭素数が  $1 \sim 20$  の炭化水素基及びそれらの水素原子の一部又は全部がケイ素含有基で置換された基により、側鎖基の  $5$  モル% 以下が置換されたものであることを特徴とする請求項 1～3 記載の水分散型撥水撥油剤。

## 【請求項 6】

(F) 成分のシランが、加水分解性官能基としてアルコキシ基、アシルオキシ基、オキシム基から選ばれる基を、1 分子あたり  $2$  個以上持つものである請求項 1～5 記載の水分散型撥水撥油剤。

## 【請求項 7】

請求項 1～6 記載の水分散型撥水撥油剤により処理された撥水撥油紙及びシート。

## 【請求項 8】

請求項 1～6 記載の水分散型撥水撥油剤を、抄紙する際に添加する内添法により製造された撥水撥油紙及びシート。

**【書類名】明細書****【発明の名称】**水分散型撥水撥油剤及びそれを用いた撥水撥油紙及びシート**【技術分野】****【0001】**

本発明は、フッ素化合物及び溶剤を使用することなく、各種紙基材に対し撥水撥油性を付与できる処理剤組成物を提供する。

**【背景技術】****【0002】**

食品用の包装紙や包装容器、クッキングペーパーなどに用いられる紙材料は、食品の油分や水分が浸透して周囲を汚さないように、また食品が粘着あるいは接着して取り出す際に変形や破損することのないように、撥水撥油性や非粘着性を付与されている。

**【0003】**

従来からこの目的には、パーフルオロアルキル基を有する各種の化合物が好適に利用され、様々な改良がなされながら今日に到っている。その一つには、パーフルオロアルキル基を有する重合性単量体の重合単位を有する重合体を利用する方法が知られている。多くは水に分散された形態で、抄紙する際にこれらの処理剤を添加する内添法に、または、抄紙した紙を処理液に浸漬させる外添法に、広く用いられてきた。

**【0004】**

例えば、参考文献1には溶解性の改良、参考文献2には処理法による撥油性低下の防止、参考文献3には二次加工性の改良、参考文献4は密着性の改良について、この方法を利用した提案が見られる。

**【0005】**

もう一つには、パーフルオロアルキル基を有するリン酸エステルのアミン塩を用いる方法が知られており、上述の重合体を利用するものと同様に広く用いられてきた。例えば、参考文献5や参考文献6には分散安定性の改善、参考文献7や参考文献8には貯蔵安定性の改良の提案が、この方法について成されている。

**【0006】**

【特許文献1】特開平10-7738号公報

【特許文献2】特開2000-169735号公報

【特許文献3】特開2001-98033号公報

【特許文献4】特開2002-220539号公報

【特許文献5】特開昭64-6196号公報

【特許文献6】特開昭56-138197号公報

【特許文献7】特開2000-87013号公報

【特許文献8】特開2000-144120号公報

**【発明の開示】****【発明が解決しようとする課題】****【0007】**

しかし、深刻化する環境問題の一因として、以前からフルオロ脂肪族炭化水素がオゾン層の破壊物質または地球温暖化物質とされ、その使用が規制されている。そのため、類似構造を有するフッ素化合物においても、近い将来に環境問題に関連して何らかの規制がなされる可能性は否めない。また、食品用途においては、電子レンジ等による調理の際に僅かではあるがフッ素を含有した有害性物質が生成する可能性を指摘されている。類似の問題は廃棄処分のために焼却された場合にも指摘されており、フッ酸などのフッ素を含有する有害性物質を環境に排出することにもなる。

**【0008】**

これらの状況から、最近ではパーフルオロアルキル基を有する化合物を利用することなく、紙材料に撥水撥油性や非粘着性を付与する方法が求められるようになっている。PVA樹脂は古くから目止めなどに紙基材処理に利用されてきたが、その高い親水性は撥油性を与える効果も持っており、パーフルオロアルキル基を有する化合物の代替えとして期待

されている。しかし、その親水性ゆえに撥水性や非粘着性が悪く、実際の使用に際しバランスのとれた性能を得ることが難しい。

#### 【0009】

一方、シリコンは撥水性や非粘着性を付与する加工に利用されているが、撥油性の点では代替えに十分な性能を持っているものが見当たらない。シリコンは疎水性の、PVA樹脂は親水性の材料であり、この両者を単に混合しても均一に混ざり合うことはなく、撥水と撥油性を両立させること難しい。

#### 【0010】

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、エマルジョン型シリコン系剥離剤とポリビニルアルコール（以下PVAと略す）系樹脂とから成る処理剤を用いて、クラフト紙、上質紙、ダンボールなどの紙基材に撥油性と撥水性を付与することを目的とする。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0011】

本発明者は、上記目的を達成するために鋭意努力を行った結果、

- |                                  |               |
|----------------------------------|---------------|
| (A) 官能性基含有オルガノポリシロキサン            | 100質量部        |
| (B) 架橋剤                          | 0.1～30質量部     |
| (C) PVA系樹脂                       | 50～1000質量部    |
| (D) 触媒                           | 有効成分として0～5質量部 |
| (E) 水                            | 100～100000質量部 |
| (F) 加水分解性基含有シラン及び又はそれらの部分加水分解縮合物 | 1～250質量部      |

これらからなる水分散型撥水撥油剤で処理することにより、優れた撥水撥油性を紙基材に付与することができることを知見し、本発明をなすに至った。

#### 【発明の効果】

#### 【0012】

撥油性に優れたPVA樹脂と、撥水性や非粘着性の良好なシリコンを組み合わせ、両方の材料の利点を両立させるべく検討した結果、特定の構造を有する材料を特定の条件で組み合わせ、加水分解性基含有シラン及びその部分加水分解縮合物を配合することで、撥油性、撥水性、非粘着性を合わせ持つ処理用組成物を見出し本発明に到った。環境に対する安全性が高く無害な材料の組み合わせた組成物であり、パーフルオロアルキル基を有する化合物の代替えとして好適に利用できる。有機溶剤を含有しない水分散型として利用できるため、溶剤使用による環境問題や危険性などからの不利益を回避できる。この組成物で処理された紙基材はリサイクルが容易で、環境負荷の小さい製品となる。フッ素化合物に由来する有害性や環境問題を解決できる。溶剤を含まず、使用する際にも不要なため管理やコストの面で有利。リサイクルが容易で、環境負荷が軽減される。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0013】

本発明に使用される紙基材としては一般に市販されている、クラフト紙、上質紙、ライナー、ダンボールなどが使用可能で、例えば、マニラ麻、こうぞ、みつまたなどの天然繊維、テトロン、ビニロン、アクリルなどの合成繊維を主原料としたものが利用できる。

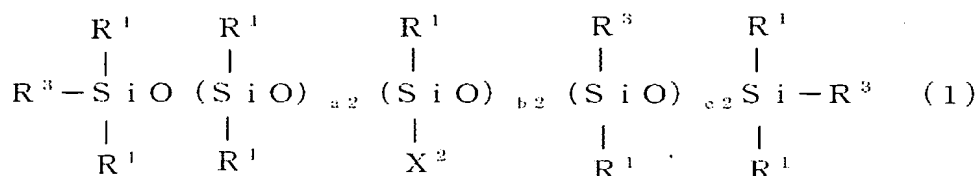
#### 【0014】

本発明に使用される(A)成分としての官能性基含有オルガノポリシロキサンは、主骨格構造が分岐鎖構造を含んでいてもよい直鎖で主にジメチルシロキサンから構成され、25℃での粘度が0.05～500Pa・sのものである。官能基として水酸基又はアルケニル基を持ち、後述する(B)成分の架橋剤と(D)成分の触媒とを組み合わせ、硬化反応しうるものが撥水性や非粘着性の点から好ましく利用される。

一つの好ましい(A)成分、(B)成分、(D)成分の組み合わせは、下記(A2)成分の官能性基含有オルガノポリシロキサンと(B2)成分の架橋剤が(D2)成分の触媒により縮合反応するものである。この(A2)成分は、平均組成式(1)で示される構造を有し、1分子中に少なくとも2個の水酸基を持つものである。

【0015】

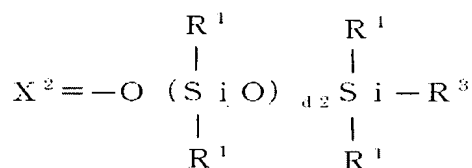
【化1】



〔式中、 $R^1$  は一価炭化水素基で、 $R^3$  は水酸基を示し、 $X^2$  は以下の式で示される基である。〕

【0016】

【化2】



( $a2$ 、 $b2$ 、 $c2$ 、 $d2$ はオルガノポリシロキサン $25^\circ\text{C}$ での粘度が $0.05 \sim 500 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ を満たす正数から選ばれ、 $b2$ 、 $c2$ 、 $d2$ は0であってもよい。)

【0017】

ここでの $R^2$ は炭素数1～20の一価の炭化水素基を示し、例えば、それぞれメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などのアルキル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基、ビニル基、プロベニル基、ブテニル基などのアルケニル基、フェニル基、トリル基などのアリール基、あるいはこれらの基の炭素原子に結合した水素原子の一部または全部をハロゲン原子、シアノ基などで置換したクロロメチル基、シアノエチル基などのような非置換または置換一価炭化水素基などから選択される基である。(A2)成分の官能性基含有オルガノポリシロキサン全体に含まれる $R^2$ はその少なくとも80%がメチル基であることが製造上及び特性上好ましい。

【0018】

(A2)成分の官能性基含有オルガノポリシロキサンの1分子が持つ水酸基は縮合反応で硬化するための官能基として2個以上が必要であり、後述する架橋剤(B2)成分及び必要により触媒の(D2)成分と組み合わせられて硬化型として利用される。水酸基が2個未満では硬化後も未架橋分子が残る可能性が高く、撥水性が経時で低下する傾向が大きくなるため望ましくない。

【0019】

望ましくは官能性基含有オルガノポリシロキサン100gあたりの含有量としては0.0001モルから0.1モルであり、0.0001モル未満では撥水性が経時で低下し、0.1モルを越えるとポットライフが短くなり取り扱いが難しくなる。相当する式(2)及び置換基 $X^2$ の $a2$ 、 $b2$ 、 $c2$ 、 $d2$ としては、1分子が持つ水酸基の数( $b2 + c2 + 2$ )が2～150の範囲になるように選ばれる。

【0020】

(A2)成分と組み合わせて縮合反応する好ましい架橋剤としての(B2)成分は、オルガノハイドロジェンポリシロキサンまたはオルガノポリシロキサンであって1分子中にSiHまたは加水分解性基を少なくとも3個有するものが利用できる。含有されるSiHまたは加水分解性基のモル数が、(A2)成分に含まれる水酸基のモル数の5～200倍に相当する量が用いられるが、一般的なオルガノポリシロキサンでの配合質量部としては

、(A2)成分の官能性基含有オルガノポリシロキサン100質量部に対して0.1～30質量部の範囲である。

【0021】

(B2)成分の配合量に含有されるSiHまたは加水分解性基のモル数が(A2)成分に含まれる水酸基のモル数の5倍未満では、水酸基とSiHまたは加水分解性基の化学反応による橋掛け結合が十分ではなく撥水性や非粘着性が低下する一方、200倍を超えて配合しても効果の顕著な増加は見られず、かえって経時変化の原因となるうえ、経済的にも不利となる。

【0022】

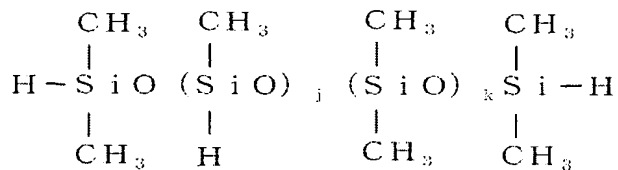
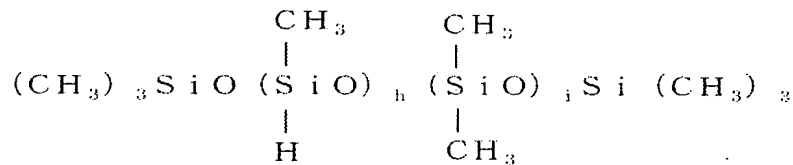
(B2)成分に使用されるオルガノハイドロジエンポリシロキサンは、組成式 $R^2_f H_g SiO_{(4-f-g)/2}$  (式中、 $R^2$ は上述の平均組成式(1)の $R^2$ と同様の意味を示し、 $f$ は $0 \leq f \leq 3$ 、 $g$ は $0 < g \leq 3$ 、 $f+g$ は $1 \leq f+g < 3$ の実数である。)で示され、1分子中にSiHを少なくとも3個有することが必要である他は特に限定されず、分子構造は直鎖状、分岐鎖状もしくは環状のいずれであってもよい。粘度も $Pa \cdot s \sim$ 数万 $Pa \cdot s$ の範囲であれば良い。

【0023】

オルガノハイドロジエンポリシロキサンの具体例として下記のオルガノポリシロキサンを挙げることができる。

【0024】

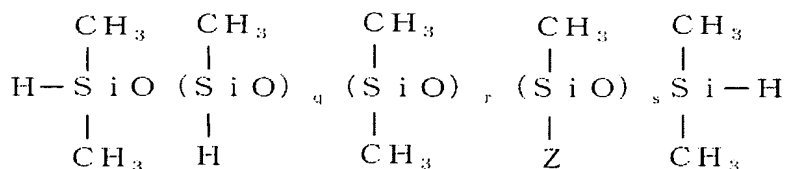
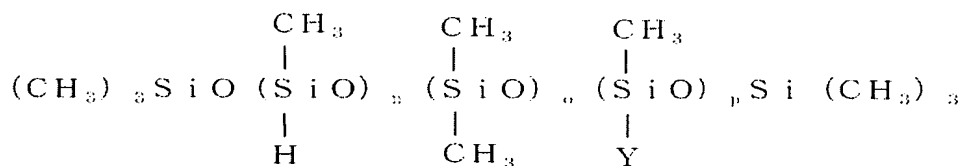
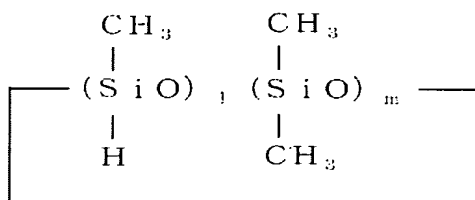
【化3】



【0025】



## 【化4】

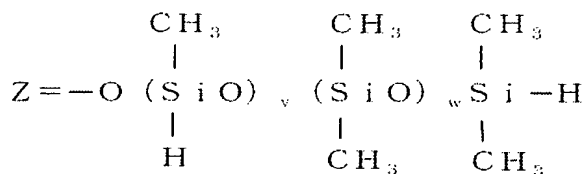
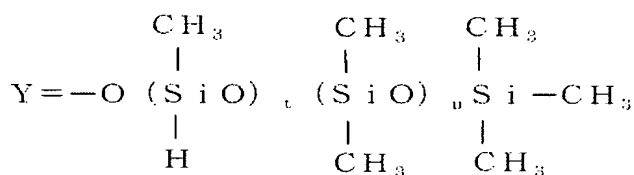


## 【0026】

但し、上記構造式及び組成式において、YとZは以下の構造式で示される基であり、かつ、hからwは次に示される範囲の整数である。h, l, nは3～500、m, p, sは1～500、i, j, k, o, q, r, t, u, v, wは0～500。

## 【0027】

## 【化5】



## 【0028】

(B2) 成分に使用されるオルガノポリシロキサンは、組成式  $\text{R}^2_f \text{W}_g \text{SiO}$  ( $(4-f-g)/2$  (式中、 $\text{R}^2$  は上述の平均組成式(1)の  $\text{R}^2$  と同様の意味を、Wは加水分解性基を示し、fは  $0 \leq f \leq 3$ 、gは  $0 < g \leq 3$ 、 $f+g$ は  $1 \leq f+g < 3$  の実数である。)で示され、1分子中に珪素原子に結合した加水分解性基を少なくとも3個有することが必要である他は特に限定されず、分子構造は直鎖状、分岐鎖状もしくは環状のいずれであってもよい。粘度も数  $\text{mPa} \cdot \text{s}$  ～数万  $\text{mPa} \cdot \text{s}$  の範囲であれば良い。

## 【0029】

加水分解性基としては、珪素に直接結合したメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、メトキシエトキシ基、イソプロペノキシ基などのアルコキシ基、アセトキシ基などのアシルオキシ基、エチルアミノ基などのアミノ基、アミド基、エチルメチルブタ

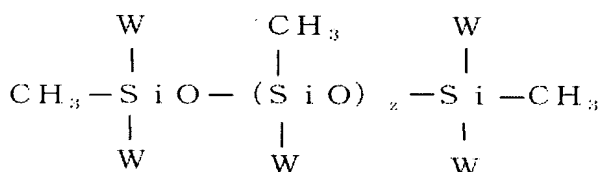
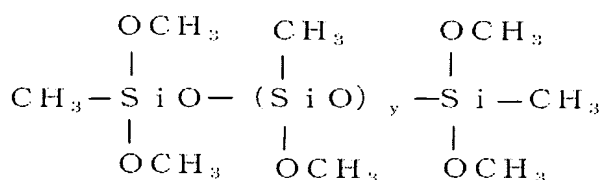
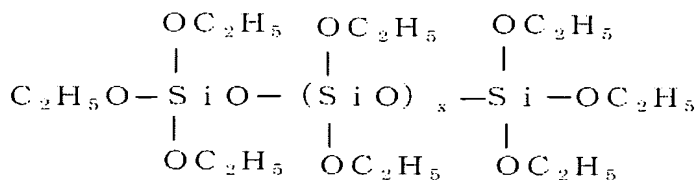
ノキシム基などのオキシム基、塩素、臭素などのハロゲン原子を有するものが挙げられる。

【0030】

具体的には以下のポリオルガノシロキサンが使用できる。

【0031】

【化6】



ここでのWは $\text{CH}_3\text{COO}-$ 、 $\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}=\text{NO}-$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{CH}_3\text{CO}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{N}-$ 、 $\text{CH}_2=(\text{CH}_3)\text{CO}-$ などの加水分解性基を示し、x、y、zは0～500の範囲の整数である。

【0032】

(A2)と(B2)成分の組み合わせに対して好ましい触媒の(D2)成分は、縮合反応を促進して架橋させ、撥水性と非粘着性を付与し持続性を高めるために用いられる。かかる縮合触媒としては、塩酸、リン酸、メタンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、マレイン酸、トリフロロ酢酸などの酸類、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムエトキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシドなどのアルカリ類、塩化アンモニウム、酢酸アンモニウム、フッ化アンモニウム、炭酸ナトリウムなどの塩類、マグネシウム、アルミニウム、亜鉛、鉄、ジルコニウム、セリウム、チタン等の金属の有機酸塩、アルコキシド、キレート化合物などの有機金属化合物が挙げられる。例えば、亜鉛ジオクテート、チタンテトライソプロポキシド、アルミニウムトリブトキシド、ジルコニウムテトラアセチルアセトネート等が挙げられる。

【0033】

上記縮合触媒は通常添加する必要はないが、(A2)成分と(B2)成分が反応するのに十分な加熱乾燥条件を確保できず、本来の性能が得られ難い場合などに添加される。(A2)成分と(B2)成分の合計質量に対して有効成分として0.1～5% (質量比) 配合することが、性能を付与持続する上で好ましいが、前記成分の反応性又は所望の硬化速度に応じて適宜増減させることができる。

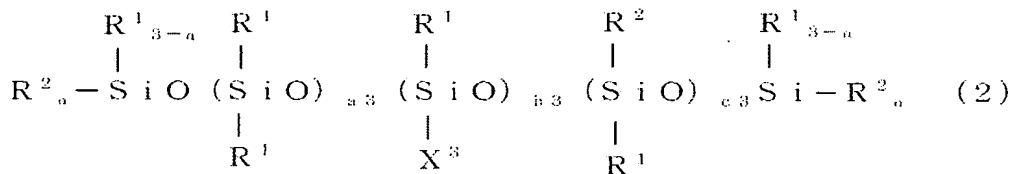
【0034】

もう一つの好ましい(A)成分、(B)成分、(D)成分の組み合わせは、下記(A3

成分の官能性基含有オルガノポリシロキサンと (B3) 成分の架橋剤が (D3) 成分の触媒により付加反応するものである。この (A3) 成分の官能性基含有オルガノポリシロキサンは、平均組成式 (2) で示される構造を有し、1 分子中に少なくとも 2 個のアルケニル基を持つものである。

【0035】

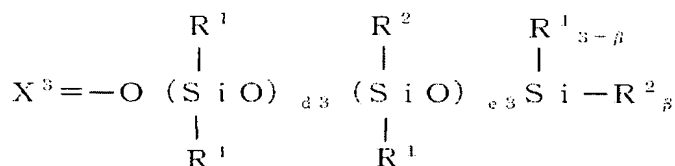
【化7】



式中、 $R^1$  は前出の  $R^1$  と同じ一価炭化水素基で、 $R^2$  はアルケニル基を示し、 $X^3$  は以下の式で示される基である。

【0036】

【化8】



$a3$ 、 $b3$ 、 $c3$ 、 $d3$ 、 $e3$  はオルガノポリシロキサンの 25℃での粘度が 0.05～500 Pa・s を満を満たす正数から選ばれ、 $28 \leq a3 + b3 \times (d3 + e3 + 1) + c3 \leq 2,000$ 、 $b3$ 、 $c3$ 、 $d3$ 、 $e3$  は 0 であってもよい。 $\alpha$  及び  $\beta$  は、0、1、2 または 3 である。

【0037】

ここでの  $R^1$  は上記したと同じ炭素数 1～20 の一価の炭化水素基から選択される基である。(A3) 成分の官能性基含有オルガノポリシロキサン全体に含まれる  $R^1$  はその少なくとも 80% がメチル基であることが、 $R^2$  はビニル基であることが製造上及び特性上好ましい。

【0038】

(A3) 成分の官能性基含有オルガノポリシロキサンの 1 分子が持つアルケニル基は付加反応で硬化するための官能基として 2 個以上が必要であり、後述する架橋剤 (B3) 成分及び触媒 (D3) 成分と組み合わせられて硬化型として利用される。アルケニル基が、2 個未満では硬化後も未架橋分子が残る可能性が高く、(A2) の場合と同じように撥水性が経時で低下する傾向が大きくなるため望ましくない。

【0039】

望ましくは官能性基含有オルガノポリシロキサン 100 g あたりの含有量としては 0.001 モルから 0.1 モルであり、0.001 モル未満では撥水性が経時で低下し、0.1 モルを越えるとポットライフが短くなり取り扱いが難しくなる。相当する式 (2) 及び置換基  $X^3$  の  $a3$ 、 $b3$ 、 $c3$ 、 $d3$ 、 $e3$  としては、1 分子が持つアルケニル基の数  $\{b3 \times (e3 + \alpha) + c3 + 2 \times \alpha\}$  が 2～150 の範囲になるように選ばれる。

【0040】

(A3) 成分と付加反応する好ましい架橋剤としての (B3) 成分は、1 分子中に SiH を少なくとも 3 個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンであって、上述 (B2

成分のうちのオルガノヒドロジェンポリシロキサンと同じものが使用できる。含有される SiH のモル数が、(A3) 成分に含まれるアルケニル基のモル数の 1～5 倍に相当する量が用いられ、一般的なオルガノヒドロジェンポリシロキサンでの配合質量部としては、(A3) 成分の官能性基含有オルガノポリシロキサン 100 質量部に対して 0.1～20 質量部の範囲である。

#### 【0041】

(B3) 成分の配合量に含有される SiH のモル数が (A3) 成分に含まれるアルケニル基のモル数の 1 倍未満では、アルケニル基と SiH の付加反応による橋架け結合が十分ではなく撥水性や非粘着性が低下する一方、5 倍を超えて配合しても効果の顕著な増加は見られず、かえって経時変化の原因となるうえ、経済的にも不利となる。

#### 【0042】

(A3) と (B3) 成分の組み合わせに対して好ましい触媒 (D3) 成分は、付加反応を促進して架橋させ、撥水性と非粘着性を付与し持続性を高めるために用いられる。かかる付加反応触媒としては、例えば、白金黒、塩化白金酸、塩化白金酸-オレフィンコンプレックス、塩化白金酸-アルコール配位化合物、ロジウム、ロジウム-オレフィンコンプレックス等が挙げられる。上記付加反応触媒は、(A3) 成分と (B3) 成分の合計質量部に対し、白金の量又はロジウムの量として 5～1000 ppm (質量比) 配合することが、性能を付与持続する上で好ましいが、前記成分の反応性又は所望の硬化速度に応じて適宜増減させることができる。

#### 【0043】

(A2)、(A3) 成分の官能性基含有オルガノポリシロキサンは、25℃における粘度の範囲が 0.05～500 Pa・s であり、粘度が 0.05 Pa・s 未満では非粘着性が得られ難く、500 Pa・s を超えると (C) 成分との分散性が低下する。望ましくは粘度が 0.1～100 Pa・s である。相当する式 (2)～(3) 及び置換基  $X^2 \sim X^3$  の a、b、c、d、e としては、重合度  $\{a + d + b \times (c + e + 1) + 2\}$  が 30～2,000 の範囲になるように選ばれる。

#### 【0044】

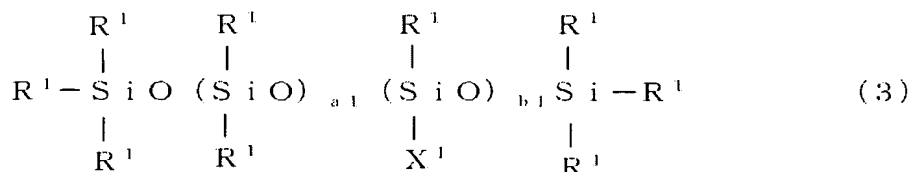
(A2)、(A3) 成分の官能性基含有オルガノポリシロキサンの主骨格構造は直鎖であるが、b が 0 でない場合で示されるように分岐鎖構造を含むものも使用できる。これらのオルガノポリシロキサンは、それぞれ有機系樹脂で変性されたオルガノポリシロキサンを用いてもよい。有機系樹脂としては、例えば、PVA 樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂など極性基や親水性の構造を有するものが挙げられる。

#### 【0045】

また、(A2)、(A3) 成分の官能性基含有オルガノポリシロキサンに対して、その特性を損なわない範囲において、下記平均組成式 (3) で示される官能性基を含有しないオルガノポリシロキサン (A1) を併用することができる。

#### 【0046】

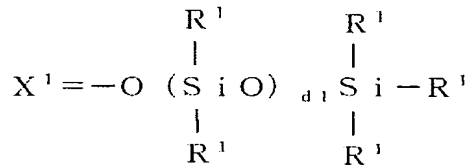
##### 【化9】



式中、 $R^1$  は上記したと同様の一価炭化水素基を示す。 $X^1$  は以下の式で示される基である。

#### 【0047】

## 【化10】



a1、b1、d1はオルガノポリシロキサン<sup>2</sup>の25℃での粘度が0.05～500Pa・sを満を満たす正数から選ばれ、 $28 \leq a1 + b1 \times (d1 + 1) \leq 2,000$ 、b1、d1は0であってもよい。

## 【0048】

ここでR<sup>1</sup>は上記したと同様の一価炭化水素基を示し、例えば、それぞれメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などのアルキル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基、フェニル基、トリル基などのアリール基、あるいはこれらの基の炭素原子に結合した水素原子の一部または全部をハロゲン原子、シアノ基などで置換したクロロメチル基、シアノエチル基などのような非置換または置換1価炭化水素基などから選択される基である。このオルガノポリシロキサン全体に含まれるR<sup>1</sup>はその少なくとも80%がメチル基であることが製造上及び特性上好ましい。

## 【0049】

(A1)のオルガノポリシロキサンは、上記した(A2)や(A3)成分とは異なり、(B)及び(D)とは非反応性のシリコン系エマルジョンとして利用される。(A1)成分は、皮膜と化学的に結合されていないため皮膜から除去されやすく、そのため撥水性は経時でより低下し易い傾向にある。これを抑制する方法として、R<sup>1</sup>として極性基や親水性の基を、撥水性が損なわれない程度に導入してもよいし、後述するように極性基や構造を多く持った樹脂で変性されたものを選択あるいは併用してもよい。(A)成分のPVA系樹脂との相互作用がより大きくなり皮膜からの流出を抑える効果が期待できる。また、組み合わせる(A)成分のPVA系樹脂を、上述の公知の重合性ビニル系モノマーを共重合したものを用いることもできる。

## 【0050】

(A1)のオルガノポリシロキサンでの配合質量部としては、(A2)成分の官能性基含有オルガノポリシロキサン100質量部に対して0～30質量部の範囲である。また、(A3)成分の官能性基含有オルガノポリシロキサン100質量部に対して0～30質量部の範囲である。

## 【0051】

オルガノポリシロキサンは、変性されることで(C)成分のPVA系樹脂との相互作用がより強くなって分散性が向上し、また皮膜内により強固に保持されて撥水性や非粘着性の経時低下が軽減される。変性に用いる有機系樹脂の量は、本発明が目的とする撥水性や非粘着性を損なわない程度、オルガノポリシロキサンに対して5質量%以下を目安とするが、有機系樹脂の種類や構造により適宜調整されるものである。

## 【0052】

本発明に使用される(C)成分のPVA系樹脂としては、一般に市販されているPVA系樹脂を利用することができるが、以下に述べるような特定のPVA系樹脂を選択した方がより有利に本発明の目的を達成できる。

## 【0053】

PVA系樹脂の大まかな特性は重合度とケン化度で規定されるが、重合度は4%水溶液の20℃での粘度として2～80mPa・s、ケン化度は80～99.5モル%を満たすPVA系樹脂を一種類又は複数種類選択して使用することが好ましい。4%水溶液の20℃での粘度が2mPa・s未満では造膜性が不足してしまい、80mPa・sを超えると

塗工性が悪くなってしまう。ケン化度 80 モル%未満では撥油性が十分得られない場合があり、99.5 モル%を超えると撥水性が低下してしまうことがある。

#### 【0054】

特に好ましくは、4%水溶液の 20℃での粘度が 10～50 mPa・s、かつケン化度が 85～95 モル%を満たす PVA 系樹脂を選択する。4%水溶液の 20℃での粘度が 10 mPa・s 未満でも 50 mPa・s を超えても (B) 成分のシリコン系エマルジョンとの良好な分散状態が得られ難くなり、またケン化度が 85～95 モル%の範囲から外れると得られる撥油性の水準が処理条件などに左右され易くなってくる。相当する概略の重合度としては 200～3000、さらに好ましくは 500～2500 のものである。

#### 【0055】

本発明の撥水撥油紙を使用する用途にもよるが、熱可塑性を示す温度の高い PVA 系樹脂が好ましく利用でき、150℃以下では明らかな可塑性を示さない方が処理時の加熱による悪影響が少ない。

#### 【0056】

本発明に使用する PVA 系樹脂には、公知の重合性ビニル系モノマーを 5 モル%以下を目安に、その撥油性効果を損なわない範囲で、共重合したものも用いることができる。重合性ビニル系モノマーとしては、例えば、メチルメタアクリレート、プロピルメタアクリレート、アリルメタアクリレート等のメタアクリル酸エステル、メチルアクリレート、ブチルアクリレート等のアクリル酸エステル、ブチルビニルエーテル、スチレン、ブテン、ブタジエン、アクリロニトリル、アクリルアミド、無水マレイン酸、塩化ビニル等があげられる。

#### 【0057】

また同じ様に、側鎖基の 5 モル%以下を目安に炭素数 1～20 の炭化水素基、例えばアルキル基、アリール基、及びそれらの水素原子がケイ素含有基で置換したものも用いることができる。

#### 【0058】

本発明に用いる PVA 系樹脂には、その効果を損なわない範囲で各種添加剤を加えてもよい。例えば、シランカップリング剤を PVA 系樹脂に対して 0.5～10 質量%の添加すれば密着性の向上が期待できる。適当なシランカップリング剤としては 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシランシ、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン等で良好な結果が得られる。

#### 【0059】

(C) 成分の PVA 系樹脂の配合量は (A) 成分のオルガノポリシロキサン の 100 質量部に対し 50～1000 質量部であり、50 質量部未満では撥油性が低下し、1000 質量部を超えると撥水性が不足してしまう。

#### 【0060】

(E) 成分の水は、本発明の組成物において PVA 系樹脂の溶媒及び官能性基含有オルガノポリシロキサンなど疎水性成分の分散媒として使用される。水道水程度の不純物濃度であれば十分であるが、強酸、強アルカリ、多量のアルコール、塩類などの混入した水は分散性を低下させるため使用には適さない。

#### 【0061】

水の量は、実際に使用する塗工装置に適した粘度と、目標とする紙材料への塗工量を本発明の組成物が満たすように調整されるもので、特に限定されるものではないが、一般的には濃度 1～20%である。水の配合量としては (A) 成分の 100 質量部に対して 100～10000 質量部が好ましい。100 質量部未満では分散が難しくなり、10000 質量部を超えると分散状態の経時での低下が大きくなる。

#### 【0062】

本発明に使用される (F) 成分としての加水分解性基含有シランは、1 分子あたり 1 個以上の加水分解性基を持つもので、好ましくは 2 個以上持つもの、より望ましくは 3 個以

上持つものから選ばれる。1分子あたりの加水分解性基が多いほど撥油性を向上させる効果がより得られ易い。

#### 【0063】

加水分解性基としては、珪素に直接結合したメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、メトキシエトキシ基、イソプロペノキシ基などのアルコキシ基、アセトキシ基などのアシルオキシ基、エチルアミノ基などのアミノ基、アミド基、エチルメチルブタノキシム基などのオキシム基、が挙げられる。

#### 【0064】

加水分解性基以外の基は、基炭素数1～20の一価の炭化水素基から選ばれる。例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などのアルキル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基、フェニル基、トリル基などのアリール基、ビニル基、プロペニル基などのアルケニル基などの1価炭化水素基が挙げられる。あるいはこれらの基は以下の置換基を持ったものでもよく、例えば水素原子の一部または全部をハロゲン原子などで置換したクロロメチル基、シアノ基で置換したシアノエチル基、エポキシ基で置換したグリシドキシプロピル基、アミノ基で置換したアミノプロピル基、アクリル及びメタアクリル基で置換したメタアクリロキシプロピル基、チオール基で置換したメルカプトプロピル基などのような置換1価炭化水素基などが挙げられる。

#### 【0065】

具体的には、テトラメチルシリケート、テトラエチルシリケート、テトラプロピルシリケート、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、N- $\beta$  (アミノエチル)  $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランなどである。

#### 【0066】

これら (F) 成分としての加水分解性基含有シランは、部分加水分解縮合させたオリゴシロキサンとして使用することもできる。部分加水分解縮合物を用いる利点は、加水分解副生物を減らしてそれによる影響を小さくすることにあるが、オリゴシロキサンの重合度が高くなりすぎると組成物中への分散性が悪くなり、撥油性を向上させる効果自体が低下する傾向が見られる。選択したシランの構造により最適な重合度は異なるが、オリゴシロキサンの平均重合度を50以下、望ましくは10以下とすることで多くの場合に好ましい結果が期待できる。また、部分加水分解縮合させたオリゴシロキサンとシランモノマーとの併用も可能である。

#### 【0067】

(F) 成分の配合量は (A) 成分の官能性基含有オルガノポリシロキサン100質量部に対して1～250質量部であり、1質量部未満では目立った撥水性の向上が見られず、250質量部を超えて配合すると経時で分散性の低下が見られる場合がある。

#### 【0068】

組成物の調製は、(A) 成分の官能性基含有オルガノポリシロキサン100質量部に対して、(B) 成分の架橋剤を0.1～30質量部、(C) PVA系樹脂の50～1000質量部、(F) 成分の加水分解性基含有シラン及びその部分加水分解縮合物を1～250質量部配合し、後述する塗工方法や塗工量に合わせて粘度及び濃度を調整するため (E) 成分の希釈水100～100000質量部を適宜加えて、公知の方法を用いて均一に分散して処理剤組成物とする。(D) 成分の触媒を使用する場合は塗工する直前に必要量を配合して均一に分散させる。

#### 【0069】

(A) 成分の官能性基含有オルガノポリシロキサンと (B) 成分の架橋剤は疎水性であるため、水を含む組成物への分散性をより向上させる目的で、予めエマルジョンにしてから配合してもよい。エマルジョンの製造は、公知の方法を用いて上記成分を均一に分散すればよく、例えば (A) 成分、(E) 成分の一部、(B) 成分を、プラネタリーミキサー

、コンビミキサーなどの高剪断可能な攪拌装置を用いて混合し、転相法により乳化し、(E)成分の残分を加えて希釈してエマルジョンにする方法が挙げられる。各成分は単一で使用するでも2種類以上を併用しても良い。

#### 【0070】

エマルジョンの製造をより容易にし、その安定性を向上させるために界面活性剤を利用することもできる。好ましい界面活性剤としては、ノニオン系、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレントリデシルエーテル等のアルキルエーテル型のもの、ポリオキシエチレンオレート、ポリオキシエチレンラウレート等のアルキルエステル型のものが挙げられる。これらのノニオン系乳化剤は1種単独又は2種以上を組み合わせ使用することができる。安定なシリコーンエマルジョンを得るには、これらノニオン系乳化剤の単独あるいは混合後のHLBが10～15であることが望ましい。

#### 【0071】

また、アニオン型界面活性剤やカチオン型界面活性剤も使用できるが、ノニオン系界面活性剤と併用することが、分散性の点から望ましい。

#### 【0072】

界面活性剤の配合量は、良好な分散状態とその持続性が十分得られる最少の量とすることが望ましい。具体的には(A)成分の官能性基含有オルガノシロキサン100質量部に対し0.1～10質量部、好ましくは0.2～6質量部である。0.1質量部未満では乳化を促進する効果が得られず、10質量部を超えると、(A3)成分と(B3)成分の付加反応を阻害して撥水性や非粘着性が低下する場合がある。

#### 【0073】

エマルジョン化の際の水(E)成分は、(A)成分の100質量部に対して100～400質量部が好ましい。100質量部未満では分散が難しくなり、400質量部を超えると分散状態の経時での低下が大きくなる。

#### 【0074】

エマルジョン化に代わる方法として、市販されている汎用品のシリコーン系エマルジョンのなかから、水分散型のもので、かつPVA系樹脂と混合して良好な分散状態を形成できるものを選択して使用することもできる。骨格構造が主にジメチルシロキサンから構成されているシリコーンを主成分とするシリコーン系エマルジョンが撥水性や非粘着性の点から好ましく、例えば撥水处理用、離形処理用、剥離紙用などのシリコーン系エマルジョンで硬化型のものが利用に適している。

#### 【0075】

縮合触媒(D2)及び付加反応触媒(D3)成分は上記(A)(B)成分と同時に乳化せず、使用する直前に添加することが望ましい。より好ましくは、触媒は添加に先立ち水分散可能なものとするのが好ましく、例えば、界面活性剤と予め混合しておく方法や、上述の方法でエマルジョンにしておく方法などが有効である。

#### 【0076】

(F)成分については、選択する加水分解性基含有シラン及びその部分加水分解縮合物の構造により組成物への分散性が左右されるため、上述の組成物製造方法では十分な分散性が得られない場合には、(F)成分についても分散性を向上させる処置を採用することが好ましい。そのためには公知の方法を使用できるが、例えば以下の方法を採用することができる。方法の一つは、(F)成分と乳化剤及び水を加えて予め自己乳化型としたものや、溶液又はエマルジョン化しておいたものを配合する方法である。用いられる乳化剤や乳化方法については、公知のもの及び方法を採用できるが、上述した(A)(B)成分のエマルジョン化に用いられる乳化剤や方法を利用してよいし、場合によっては(A)(B)成分をエマルジョン化する際に(F)成分も配合して、まとめてエマルジョン化することも可能である。他の方法としては、予め(F)成分と水を混合攪拌して、加水分解性官能基の一部あるいは全部を加水分解させてシラノール基に変えることで分散性を高め、均一な水溶液となったものを配合する方法である。均一化し難い場合は温度を上げたり、微量の酸を用いて水相のpHを2～4に調整すると加水分解を促すことができるが、pHを下げ



過ぎると縮合も進み逆効果となる。

【0077】

使用できる水は、水道水程度の不純物濃度であれば十分であるが、強酸、強アルカリ、多量のアルコール、塩類などの混入した水は分散性を低下させるため使用には適さない。

【0078】

これらの成分以外に、他の任意成分、例えば白金族金属系触媒の触媒活性を抑制する目的で、各種有機窒素化合物、有機リン化合物、アセチレン誘導体、オキシム化合物、有機ハロゲン化合物などの触媒活性抑制剤、非粘着性を制御する目的でシリコンレジン、シリカ、又はケイ素原子に結合した水素原子やアルケニル基を有さないオルガノポリシロキサン、界面活性剤などのレベリング剤、水溶性高分子、例えばメチルセルロースなどのセルロース誘導体、デンプン誘導体、などの増粘剤、造膜性を高める目的でスチレン・無水マレイン酸共重合体等などの公知の改良剤を必要に応じて添加することができる。なお、任意成分の添加量は、本発明の効果を妨げない範囲で通常量とすることができる。

【0079】

PVA系樹脂の100質量部に対し、シリコン系エマルジョンを20～300質量部を含有し、好ましくはエマルジョン中のシリコン成分として5～100質量部の範囲になるように配合し、後述する塗工方法や塗工量に合わせて粘度及び濃度を調整するため（C）成分の希釈水を適宜加えて、公知の方法を用いて均一に分散して処理剤組成物とする。使用できる（C）成分の水は、水道水程度の不純物濃度であれば十分であるが、強酸、強アルカリ、多量のアルコール、塩類などの混入した水は分散性を低下させるため使用には適さない。

【0080】

水の量は、実際に使用する塗工装置に適した粘度と、目標とする紙材料への塗工量を満たすように調整されるもので、特に限定されるものではないが、一般的には濃度1～20%である。水の配合量としては（A）成分の100質量部に対して100から10000質量部が好ましい。100質量部未満では分散が難しくなり、10000質量部を超えると分散状態の経時での低下が大きくなる。

【0081】

これらの成分以外に、他の任意成分、例えば非粘着性を制御する目的でシリコンレジン、シリカ、又はケイ素原子に結合した水素原子やアルケニル基を有さないオルガノポリシロキサン、界面活性剤などのレベリング剤、水溶性高分子、例えばメチルセルロースなどのセルロース誘導体、デンプン誘導体、などの増粘剤、造膜性を高める目的でスチレン・無水マレイン酸共重合体等などの公知の改良剤を必要に応じて添加することができる。なお、任意成分の添加量は、本発明の効果を妨げない範囲で通常量とすることができる。

【0082】

紙基材上に処理剤組成物を塗工する方法は、塗工液の粘度、塗工速度等を考慮した通常行われている塗工方法、カレンダー塗工、グラビアコーター、エアナイフコーター、ロールコーター、ワイヤーバーなどの各種コーターを用いた塗工、スプレー塗工等を利用することができる。処理剤組成物の塗工量は固形分として0.1 g/m<sup>2</sup>以上、好ましくは1～5 g/m<sup>2</sup>の範囲であり、0.1 g/m<sup>2</sup>未満では良好な撥油性を維持することが難しく、5 g/m<sup>2</sup>を越えても性能向上は小さくコスト上不利である。

【0083】

塗工後、乾燥機を通過させて加熱乾燥させて撥水撥油紙を得る。加熱乾燥の条件は、例えば140℃以上の温度で10秒以上の条件が一般的である。

【実施例】

【0084】

以下、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0085】

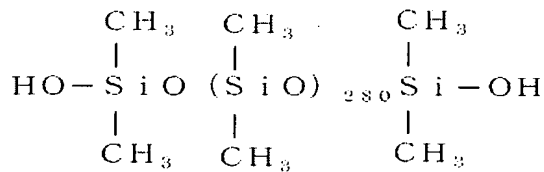
A. 原料の調製

調製例 1

容器内全体を攪拌できる錨型攪拌装置と、周縁に小さな歯型突起が上下に交互に設けられている回転可能な円板とを有する 5 リットルの複合乳化装置に、(A 2) 成分として以下の式で示されるポリオルガノシロキサンを 100 質量部

【0086】

【化11】

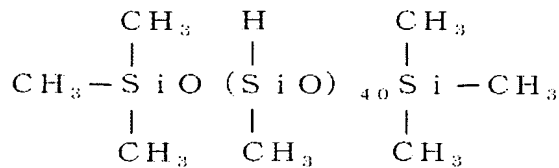


(式中の Me はメチル基を示し、25℃での粘度が 2 Pa・s、シラノール基含有量 = 0.01 モル/100 g)、

(B 2) 成分として以下の式で示されるメチルヒドロジェンポリシロキサンを 3 質量部

【0087】

【化12】



(式中の Me はメチル基を示し、粘度が 25 mPa・s、H 含有量 = 1.5 モル/100 g)、界面活性剤としてポリオキシエチレンラウリルエーテルの HLB が 13.6 のもの 1 質量部、4% 水溶液の 20℃での粘度 30 mPa・s、ケン化度 90 モル%の PVA 樹脂 5 質量部 (予め 10% 水溶液に調整したもの 50 質量部として使用) を仕込み、均一に攪拌混合した。

【0088】

この混合物に水 10 質量部を添加して転相させ、引続き 30 分間攪拌した。追加の水 83.6 質量部を加えて希釈して攪拌し、固形分 10% の O/W 型エマルジョンを得た。これを (A 2) と (B 2) 成分のシリコンエマルジョンとして用いた。

【0089】

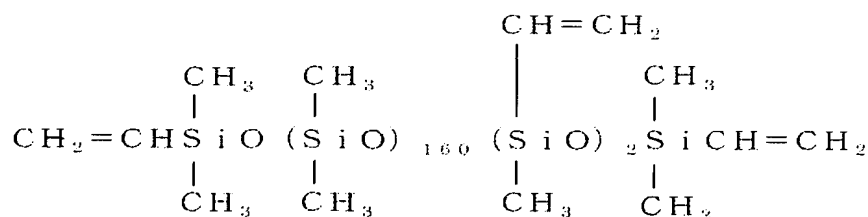
調製例 2

容器内全体を攪拌できる錨型攪拌装置と、周縁に小さな歯型突起が上下に交互に設けられている回転可能な円板とを有する 5 リットルの複合乳化装置に、

(A 3) 成分として以下の式で示されるポリオルガノシロキサンを 100 質量部

【0090】

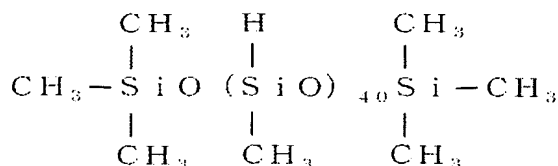
【化13】



(式中のMeはメチル基を示し、Viはビニル基を示し、25℃での粘度が0.4 Pa・s、ビニル基含有量は0.03モル/100g)、(B3)成分として以下の式で示されるメチルヒドロジェンポリシロキサンを6質量部

【0091】

【化14】



(式中のMeはメチル基を示し、粘度が25 mPa・s、H含有量=1.5モル/100g)、界面活性剤としてポリオキシエチレンラウリルエーテルのHLBが13.6のもの1質量部、4%水溶液の20℃での粘度30 mPa・s、ケン化度90モル%のPVA樹脂5質量部(予め10%水溶液に調整したもの50質量部として使用)、触媒活性抑制剤としてエチニルシクロヘキサノール0.4質量部を仕込み、均一に攪拌混合した。

【0092】

この混合物に水10質量部を添加して転相させ、引続き30分間攪拌した。追加の水83.3質量部を加えて希釈して攪拌し、固形分10%のO/W型エマルジョンを得た。これを(A3)と(B3)成分のシリコンエマルジョンとして用いた。

【0093】

#### 調製例3

4%水溶液の20℃での粘度30 mPa・s、ケン化度90モル%のPVA樹脂100質量部と、水900質量部を混合し、均一な溶液になるまで攪拌して10%水溶液を調整した。これを(C)成分のPVA系樹脂として用いた。

【0094】

#### 調製例4

4%水溶液の20℃での粘度5 mPa・s、ケン化度80モル%のPVA樹脂100質量部と、水900質量部を混合し、均一な溶液になるまで攪拌して10%水溶液を調整した。これを(C)成分のPVA系樹脂として用いた。

【0095】

#### 調製例5

4%水溶液の20℃での粘度60 mPa・s、ケン化度98モル%のPVA樹脂100質量部と、水900質量部を混合し、均一な溶液になるまで攪拌して10%水溶液を調整した。これを(C)成分のPVA系樹脂として用いた。

【0096】

#### B. 処理剤組成物の調製

##### 実施例1

調製例1のシリコンエマルジョンを100質量部、調製例3のPVA系樹脂水溶液を200質量部、テトラエトキシシラン3質量部を配合し良く混合したものを処理剤組成物とした。

【0097】

##### 実施例2

調製例2のシリコンエマルジョンを100質量部、調製例3のPVA系樹脂水溶液を200質量部、メチルトリエトキシシランを3質量部、信越化学工業(株)製の白金触媒エマルジョンCAT-PM-10Aを1質量部(シリコン分に対する白金質量100 ppm)配合し良く混合したものを処理剤組成物とした。

【0098】

##### 実施例3

調製例 2 のシリコーンエマルジョンを 100 質量部、調製例 3 の PVA 系樹脂水溶液を 200 質量部、テトラエトキシシランの平均 2 量化物を 3 質量部、CAT-PM-10A を 1 質量部配合し良く混合したものを処理剤組成物とした。

【0099】

実施例 4

調製例 2 のシリコーンエマルジョンを 100 質量部、調製例 3 の PVA 系樹脂水溶液を 1000 質量部、テトラエトキシシランを 25 質量部、CAT-PM-10A を 1 質量部配合し良く混合したものを処理剤組成物とした。

【0100】

実施例 5

調製例 2 のシリコーンエマルジョンを 100 質量部、調製例 3 の PVA 系樹脂水溶液を 50 質量部、テトラエトキシシランを 0.1 質量部、CAT-PM-10A を 1 質量部配合し良く混合したものを処理剤組成物とした。

【0101】

実施例 6

調製例 2 のシリコーンエマルジョンを 100 質量部、調製例 4 の PVA 系樹脂水溶液を 200 質量部、テトラエトキシシランを 3 質量部、CAT-PM-10A を 1 質量部配合し良く混合したものを処理剤組成物とした。

【0102】

実施例 7

調製例 2 のシリコーンエマルジョンを 100 質量部、調製例 5 の PVA 系樹脂水溶液を 200 質量部、テトラエトキシシランを 3 質量部、CAT-PM-10A を 1 質量部配合し良く混合したものを処理剤組成物とした。

【0103】

比較例 1

調製例 2 のシリコーンエマルジョンを 100 質量部、調製例 3 の PVA 系樹脂水溶液を 200 質量部、CAT-PM-10A を 1 質量部配合し良く混合したものを処理剤組成物とした。

【0104】

比較例 2

調製例 2 のシリコーンエマルジョンを 100 質量部、調製例 3 の PVA 系樹脂水溶液を 200 質量部、テトラエトキシシランを 0.05 質量部、CAT-PM-10A を 1 質量部配合し良く混合したものを処理剤組成物とした。

【0105】

比較例 3

調製例 2 のシリコーンエマルジョンを 100 質量部、調製例 3 の PVA 系樹脂水溶液を 200 質量部、テトラエトキシシランを 27 質量部、CAT-PM-10A を 1 質量部配合し良く混合したものを処理剤組成物とした。

【0106】

比較例 4

調製例 2 のシリコーンエマルジョンを 100 質量部、調製例 3 の PVA 系樹脂水溶液を 1200 質量部、テトラエトキシシランを 3 質量部、CAT-PM-10A を 1 質量部配合し良く混合したものを処理剤組成物とした。

【0107】

比較例 5

調製例 2 のシリコーンエマルジョンを 100 質量部、調製例 3 の PVA 系樹脂水溶液を 30 質量部、テトラエトキシシランを 3 質量部、CAT-PM-10A を 1 質量部配合し良く混合したものを処理剤組成物とした。

【0108】

C. 撥水撥油紙の作成

調製例で調製した処理剤組成物を坪量  $50 \text{ g/m}^2$  の市販クラフト紙に、固形分としての塗工量が  $2 \text{ g/m}^2$  になるようにバーコーターを用いて塗工し、乾燥機で  $140^\circ\text{C} \times 30$  秒の条件で加熱して撥水撥油紙を作成した。

【0109】

#### D. 評価方法

##### 分散状態

室温で1週間放置した後の外観を目視で観察し、分離が見られず良好ないものを○、僅かに分離傾向が見られるものを△、分離しているものを×とした。

【0110】

##### 撥油性

3Mキットテスト (TAPPI-RC-338) により測定した。3Mキットテスト法は、ヒマシ油、トルエン、ヘプタンが配合された試験油を撥水撥油紙表面におき、浸透を受けるか否かを測定する試験である。浸透を受けなかった最大の試験油のキット番号を評価結果とし、数値が大きいほど撥油性に優れることを示す。キット番号が12以上を○、キット番号が8～11を△、キット番号が7以下を×として示した。

【0111】

##### 撥水性

撥水撥油紙表面の水に対する接触角で測定した。接触角が大きいほど撥水性が良好であることを示す。接触角が  $100^\circ$  を超えるものを○、 $100^\circ$  未満  $90^\circ$  以上のものを△、 $90^\circ$  未満のものを×として示した。

【0112】

##### 非粘着性

撥水撥油紙表面にニットー31Bテープ (巾  $50 \text{ mm}$ ) を貼り、 $20 \text{ g}$  荷重で  $70^\circ\text{C}$  の条件で20時間エージング後、テープを  $180^\circ$  方向で剥がす際に必要な力をオートグラフで測定した。剥離力が  $1 \text{ N}$  以下のものを○、 $1 \text{ N}$  を超えるものを×として示した。

【0113】

##### 溶出試験

塗工面  $10 \text{ cm}^2$  分の撥水撥油紙を  $20 \text{ ml}$  の蒸留水に浸し  $60^\circ\text{C}$  で30分間放置後、ろ過して溶出液を得た。三角フラスコに溶出液  $10 \text{ ml}$ 、硫酸  $0.5 \text{ ml}$ 、 $0.002 \text{ mol/l}$  過マンガン酸カリウム溶液  $1 \text{ ml}$  を採り5分間煮沸した。加熱後、 $0.01 \text{ mol/l}$  シュウ酸ナトリウム溶液  $1 \text{ ml}$  を加えて  $0.002 \text{ mol/l}$  過マンガン酸カリウム溶液で微紅色になるまで滴定した。別に、溶出液を蒸留水に替えて滴定しブランクを求め、撥水撥油紙塗工面からの溶出物量を以下の式を用いて過マンガン酸カリウム消費量としてを算出した。

過マンガン酸カリウム消費量 (ppm) = {溶出液の滴定量 (ml) - ブランクの滴定量 (ml)}  $\times 31.6$

この値が小さいほど撥水性及び耐水性が良好であることを示す。

【0114】

#### E. 評価結果

以下の表1に結果をまとめた。

【0115】





**【書類名】 要約書****【要約】**

**【解決手段】** 下記成分からなるからなる水分散型撥水撥油剤組成物。

- |                                |               |
|--------------------------------|---------------|
| (A) 官能性基含有オルガノポリシロキサン          | 100質量部        |
| (B) 架橋剤                        | 0.1～30質量部     |
| (C) ポリビニルアルコール系樹脂              | 50～1000質量部    |
| (D) 触媒                         | 有効成分として0～5質量部 |
| (E) 水                          | 100～100000質量部 |
| (F) 加水分解性基含有シラン及び又はその部分加水分解縮合物 | 1～250質量部      |

**【効果】** PVA樹脂とシリコーンを組み合わせ、加水分解性基含有シラン及びその部分加水分解縮合物を配合することで、撥油性、撥水性、非粘着性を合わせ持つ処理用組成物を見出した。環境に対する安全性が高く無害な材料の組み合わせた組成物であり、パーフルオロアルキル基を有する化合物の代替えとして好適に利用できる。

**【選択図】**



認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 3 5 7 0 4 1
受付番号	5 0 3 0 1 7 2 2 3 2 8
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 5 年 1 0 月 1 7 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成15年10月16日

特願 2 0 0 3 - 3 5 7 0 4 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 2 0 6 0 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 2 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号

氏 名

信越化学工業株式会社